

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07F 15/00, C08F 4/80, B01J 31/00, C07C 6/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/58538
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	18. November 1999 (18.11.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02992</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Mai 1999 (03.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 20 652.6 8. Mai 1998 (08.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWAB, Peter [DE/DE]; Krähhöhlenweg 23, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). WOLF, Justin [DE/DE]; Am Hubland, D-97074 Würzburg (DE). STUER, Wolfram [DE/DE]; Grombühlstrasse 27, D-97080 Würzburg (DE). WERNER, Helmut [DE/DE]; Georg-Sittig-Strasse 1, D-97074 Würzburg (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
(54) Title: CATIONIC RUTHENIUM COMPLEXES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE			
(54) Bezeichnung: KATIONISCHE RUTHENIUMKOMPLEXE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} Y \\ \\ L_3 - Ru \equiv C - R \\ \\ R \\ \\ L_2 \end{array} \right]^+ [X]^- \quad (A)$ </div> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} Y \\ \\ L_3 - Ru = C \begin{array}{l} \nearrow R \\ \searrow R' \end{array} \\ \\ L_2 \end{array} \right]^+ [X]^- \quad (B)$ </div> </div>			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to cationic ruthenium complexes of the general formulae (A) or (B) or mixtures containing same, where B can be stabilized by a further ligand L₄ and X is an anion which is not or weakly coordinated to the metal centre; Y is a monodentate or multidentate anionic ligand; R and R' each independently of each other are hydrogen or a possibly substituted C₁₋₂₀ alkyl-, C₆₋₂₀-aryl-, or C₇₋₂₀ alkylaryl rest; and L₁, L₂, L₃ and L₄ independently of each other are neutral electron donor ligands.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es werden kationische Rutheniumkomplexe der allgemeinen Formeln (A) oder (B) oder diese enthaltende Gemische beschrieben, wobei (B) durch einen weiteren Liganden L₄ stabilisiert sein kann und X ein nicht- oder schwach an das Metallzentrum koordinierendes Anion, Y einen ein- oder mehrzähligen anionischen Liganden, R und R' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, C₁₋₂₀-Alkyl-, C₆₋₂₀-Aryl- oder C₇₋₂₀-Alkylarylrest und L₁, L₂, L₃ und L₄ unabhängig voneinander neutrale Elektronendonator-Liganden bedeuten.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

KATIONISCHE RUTHENIUMKOMPLEXE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

10 Die Erfindung betrifft kationische Rutheniumkomplexe, die beispielsweise als Katalysatoren in Metathesereaktionen eingesetzt werden können, und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei der Olefinmetathese (Disproportionierung) findet in ihrer einfachsten Form eine
15 reversible, metallkatalysierte Umalkylierung von Olefinen durch Bruch und Neuformierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen statt. Im Fall der Metathese acyclischer Olefine unterscheidet man beispielsweise zwischen einer Selbstmetathese, bei der ein Olefin in ein Gemisch zweier Olefine unterschiedlicher molarer Massen übergeht (beispielsweise Umsetzung von Propen zu Ethen und 2-Buten), und der
20 Kreuz- oder Co-Metathese, die eine Umsetzung zweier unterschiedlicher Olefine beschreibt (beispielsweise von Propen mit 1-Buten zu Ethen und 2-Penten). Zu den weiteren Anwendungsgebieten der Olefinmetathese zählen Synthesen ungesättigter Polymere durch ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von cyclischen Olefinen und die acyclische Dien-Metathesepolymerisation (ADMET) von α,ω -Dienen.
25 Neuere Anwendungen betreffen die selektive Ringöffnung von cyclischen Olefinen mit acyclischen Olefinen, sowie Ringschlußreaktionen (RCM), mit denen - vorzugsweise aus α,ω -Dienen - ungesättigte Ringe verschiedener Ringgröße hergestellt werden können.

30 Als Katalysatoren für Metathesereaktionen eignen sich prinzipiell homogene und heterogene Übergangsmetallverbindungen.

Heterogene Katalysatoren, beispielsweise Molybdän-, Wolfram- oder Rheniumoxide

auf anorganischen oxidischen Trägern, zeichnen sich bei Reaktionen von nichtfunktionalisierten Olefinen durch hohe Aktivität und Regenerierbarkeit aus, müssen allerdings beim Einsatz funktionalisierter Olefine, wie Methyloleat, zur Aktivitätssteigerung oft mit einem Alkylierungsmittel vorbehandelt werden. Olefine mit
5 protischen funktionellen Gruppen (wie Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Aminogruppen) führen zur spontanen Desaktivierung des Heterogenkontaktes.

In den letzten Jahren wurden vermehrt Anstrengungen unternommen, in protischem Medium und an Luftsauerstoff stabile Homogenkatalysatoren herzustellen. Besonderes
10 Interesse haben dabei spezielle Ruthenium-Alkylidenverbindungen gefunden. Derartige Komplexe und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt.

In der WO 93/20111 sind Ruthenium- und Osmiummetallcarbenkomplexe für die Olefinmetathesepolymerisation beschrieben. Die Komplexe weisen die Struktur
15 $RuX_2(=CH-CH=CR_2)L_2$ auf. Als Liganden L kommen Triphenylphosphan und substituiertes Triphenylphosphan zum Einsatz. Die Herstellung erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von $RuCl_2(PPh_3)_3$ mit geeigneten disubstituierten Cyclopropenen als Carben-Vorläufern. Die Synthese von Cyclopropen-Derivaten ist jedoch mehrstufig und wirtschaftlich wenig in-
20 teressant.

Ähnliche Umsetzungen sind in WO 96/04289 beschrieben. Zudem sind Verfahren zur Olefinmetathesepolymerisation angegeben.

25 Eine Verwendung derartiger Katalysatoren für die Peroxidvernetzung von ROMP-Polymeren ist in WO 97/03096 beschrieben.

In der WO 97/06185 sind ebenfalls Metathesekatalysatoren beschrieben, die auf Rutheniummetallcarbenkomplexen beruhen. Sie können neben dem vorstehend
30 beschriebenen Verfahren auch durch Umsetzung von $RuCl_2(PPh_3)_3$ mit Diazoalkanen hergestellt werden. Der Umgang mit Diazoalkanen stellt jedoch, besonders bei der

Durchführung des Verfahrens in technischem Maßstab, ein Sicherheitsrisiko dar.

Zudem müssen die eingesetzten metallorganischen Startmaterialien der Formel $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ unter Einsatz eines großen Überschußes an Triphenylphosphan aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden. Bei der Katalysatorsynthese an sich gehen dann nach
5 Ligandenaustausch nochmals PPh_3 -Liganden verloren. Die eingesetzten Carben-Vorläufer erfordern mehrstufige Synthesen und sind nicht unbegrenzt haltbar.

In Organometallics 1996, 15, 1960 bis 1962 ist ein Verfahren zur Herstellung von
10 Rutheniumkomplexen beschrieben, bei dem polymeres $[\text{RuCl}_2(\text{Cyclooctadien})]_x$ in i-Propanol in Gegenwart von Phosphan mit Wasserstoff umgesetzt wird. Dadurch entfällt die Notwendigkeit des Phosphanaustausches. Es wird ein undefiniertes Gemisch von Produkten erhalten. Zudem sind ausgehend von einem polymeren Startmaterial lange Reaktionszeiten erforderlich. Das im metallorganischen Edukt
15 enthaltene Cyclooctadien trägt nicht zur Reaktion bei und geht verloren.

In J. Chem. Soc. Commun. 1997, 1733 bis 1734 ist eine Synthese des Methylenkomplexes $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ beschrieben, die von Dichlormethan und dem Ruthenium-Polyhydrid-Komplex $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ ausgeht. Der Ruthenium-Polyhydrid-Komplex
20 ist jedoch schwer zugänglich. Zudem sind lange Reaktionszeiten erforderlich.

Die vorstehenden Ruthenium(II)-Alkylidenkomplexe sind ebenso wie alle anderen bekannten Metathesekatalysatoren elektronenreicher Übergangsmetalle als Katalysatoren für Metathesereaktionen von elektronenarmen Olefinen wie Acrylsäure
25 oder Derivaten davon nicht oder nur wenig geeignet.

Katalysatorsysteme auf Basis von Molybdän und Wolfram eignen sich nur sehr bedingt zu Metathesereaktionen der funktionalisierten Olefine. Die aktivsten Katalysatoren im Bereich elektronenarmer Übergangsmetalle, wie z.B. in EP-A-0 218 138 beschriebene
30 Systeme des Typs $(\text{RO})_2\text{M}(\text{NR})(=\text{CHR}')$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), haben außer einer nur geringen Aktivität gegenüber derartigen Substraten zudem den Nachteil einer extrem hohen

Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen im Feed und sind ferner aufgrund sehr hoher Herstellkosten wirtschaftlich nicht von Interesse. Crowe beschreibt in J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5162 bis 5163 den Einsatz dieser Katalysatoren für mechanistische Studien zu Kreuzmetathesereaktionen von Acrylnitril ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$) mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ (R = elektronenschiebender Rest) zu $\text{NCHC}=\text{CHR}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ die selbst bei hoher Katalysatorkonzentration nur in mäßigen Umsätzen ablaufen. US 5,621,047 beschreibt die ringöffnende Kreuzmetathese von Cyclooctadien mit Methylmethacrylat zu Oligomeren mit carboxylischen Endgruppen unter Einsatz von $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$.

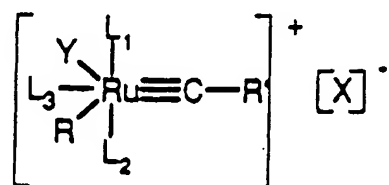
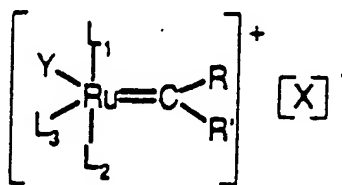
10

Kostengünstige und gegenüber Feed-Verunreinigungen beziehungsweise Luftsauerstoff stabile Katalysatorsysteme für Metathesereaktionen, an denen elektronenarme Olefine beteiligt sind, sind bislang nicht bekannt.

Es stellte sich somit die Aufgabe, ein Katalysatorsystem für Metathesereaktionen elektronenarmer Olefine zu entwickeln, um großtechnische Grundprodukte, wie Acrylsäure und Derivate davon, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylsulfon etc. für Metathesereaktionen zugänglich zu machen. Neben einer hohen Aktivität sollten eine hohe Stabilität gegenüber Feed-Verunreinigungen und Luftsauerstoff sowie eine hohe Standzeit sowie ein kostengünstiger und unkomplizierter Zugang aus verfügbaren Rohstoffen verwirklicht werden.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Katalysatorsysteme, welche als Aktivkomponenten kationische Rutheniumkomplexe der allgemeinen Formeln A (kationische Carbinkomplexe) oder B (kationische Carbenkomplexe) oder diese enthaltende Gemische

30

**A****B**

aufweisen, wobei B durch einen weiteren Liganden L_4 stabilisiert sein kann.

In den Strukturen A und B bedeuten

5

X^- ein nicht- oder schwach an das Metallzentrum koordinierendes Anion, wie Komplexanionen aus der III. bis VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise BR_4^- ($R = F$, Phenylreste, die durch ein oder mehrere Fluoratome oder mehrfach oder perfluorierte C_{1-6} -Alkylreste substituiert sein können, wie $C_6H_{5-n}F_n$ mit $n = 1$ bis 5), PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$ oder FSO_3^- ,

10

Y^- einen ein- oder mehrzähligen anionischen Liganden

15 R und R' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen, gegebenenfalls substituierten, C_{1-20} -Alkyl-, C_{6-20} -Aryl- oder C_{7-20} -Alkylaryl oder Aralkylrest,

L_1 , L_2 , L_3 und L_4 unabhängig voneinander neutrale Elektronendonator-Liganden, vorzugsweise Stickstoff-Donoren, wie Amine und Pyridine, Phosphane, Arsane, Stibane mit
20 mindestens zwei sterisch anspruchsvollen Resten, wie *i*-Propyl, *t*-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Menthyl oder ähnliches, aber auch π -koordinierte Olefine oder Lösemittelmoleküle.

25 Vorzugsweise haben die Reste folgende Bedeutungen:

X^- BR_4^- mit $R = F$ oder $C_6H_3(m-CF_3)_2$,

Y^- Halogen, vorzugsweise Chlor, oder OR mit $R = C_{1-6}$ -Alkyl, C_{6-12} -Aryl,
30 vorzugsweise Phenolat,

R H

R' C₁₋₆-Alkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₂₀-Aralkyl, vorzugsweise Methyl oder Benzyl,

5 L₁, L₂ Phosphane mit mindestens zwei sterisch anspruchsvollen
Resten,

L₃, L₄ cyclische oder acyclische Ether oder tertiäre Amine wie NMe₂Phenyl,
NMe₃, NEt₃.

10

Die Synthese der Aktivkomponenten A und/oder B beziehungsweise von Gemischen, die diese Aktivkomponenten enthalten, kann ausgehend von zahlreichen metallorganischen Ausgangsstoffen erfolgen, beispielsweise

15 - durch Umsetzung von Hydrido(vinyliden)komplexen des Typs
RuY(H)(=C=CHR)L₁L₂, deren Synthese durch Umsetzung von RuClH(H₂)L₁L₂
mit terminalen Alkinen HC≡CR erfolgen kann, mit

R⁺X⁻, wobei X⁻ ein nicht- oder schwach koordinierendes Anion darstellt.

20 RuClH(H₂)L₂ kann hierbei gemäß Literaturangaben beispielsweise aus dem
polymeren Ruthenium-Precursor [RuCl₂(COD)]_x (COD = Cyclooctadien) in i-
Propanol in Gegenwart von L unter Wasserstoffatmosphäre (Werner et al.,
Organometallics 1996, 15, 1960 bis 1962) oder ausgehend vom selben Startma-
terial in sec-Butanol in Gegenwart von L und tert. Aminen (NEt₃) unter Wasser-
stoffatmosphäre (Grubbs et al., Organometallics 1997, 16, 3867 bis 3869)
25 hergestellt werden. RuClH(H₂)L₂ ist ferner ausgehend von RuCl₃·H₂O in THF
durch Umsetzung mit L in Gegenwart von aktiviertem Magnesium unter Wasser-
stoffatmosphäre (BASF AG, prioritätsältere, nicht vorveröffentlichte DE-A-198
00 934) zugänglich und wird vorzugsweise in situ mit 1-Alkinen zu den ent-
sprechenden Hydrido(chloro)vinylidenkomplexen RuClH(=C=CHR)L₂ umge-
30 setzt. Letztere können isoliert werden oder reagieren in situ mit

H⁺X⁻ (X⁻ = nichtkoordinierendes Anion) zu den erfindungsgemäßen Aktiv-

komponenten A und/oder B.

- Durch Umsetzung von Verbindungen des Typs $\text{RuYY' (=CHR)L}_1\text{L}_2$ (wobei $\text{Y} = \text{Y'}$ sein kann) mit R^+X^- , wobei X^- ein nicht- oder schwach koordiniertes Anion darstellt. Gemischt-anionische Alkyidenkomplexe $\text{RuXY (=CHCH}_2\text{R)L}_2$ können gemäß DE-A-198 00 934 ausgehend von RuXH (=C=CHR)L_2 hergestellt werden.
 - Durch Umsetzung von Verbindungen des Typs $\text{RuYY' (=CHR)L}_1\text{L}_2$ mit anionen-abstrahierenden Metallsalzen M^+X^- beziehungsweise Lewisäuren, wie BF_3 oder AlCl_3 , in Gegenwart eines Liganden L_3 , wobei X^- ein nicht oder nur schwach koordinierendes Anion darstellt und die anionischen Liganden Y und Y' gleich oder voneinander verschieden sein können. MX kann beispielsweise AgPF_4 , $\text{AgB(C}_5\text{F}_5)_4$, AgPF_6 oder AgSbF_6 sein.
- R^+X^- , M^+X^- und die entsprechenden Lewisäuren werden vorzugsweise, bezogen auf das metallorganische Edukt, im Molverhältnis 1:10 bis 1000:1 eingesetzt.

Umsetzungen zu den Aktivkomponenten A und/oder B werden vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, vorzugsweise in solchen Lösemitteln, die ein ungesättigtes Metallzentrum durch Koordination stabilisieren können, wie aliphatische oder cyclische Ether wie Dioxan oder THF, Amine, DMSO, Nitrile, Phosphane, Arsane, Stibane, Wasser, Olefine oder sonstige Zweielektronendonoren. Bevorzugt wird die Reaktion in THF bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt -80 bis -40°C und Drücken von 1 mbar bis 100 bar, bevorzugt bei 0,5 bis 5 bar durchgeführt.

Die Umsetzung kann mit einem oder mehr Moläquivalenten R^+X^- erfolgen. Bei Einsatz von überschüssigem R^+X^- gebildetes L_{1-3}RX beeinträchtigt die Reaktion nicht. Die hierbei erhaltenen, die Aktivkomponenten A und/oder B enthaltenden Zusammensetzungen können in situ als hochaktives Metathese-Katalysatorsystem eingesetzt werden oder bei tiefen Temperaturen unter Inertgasatmosphäre gelagert werden.

Gegebenenfalls werden die Aktivkomponenten A oder B in isolierter Form eingesetzt.

In der Regel ist die Reaktion nach 1 s bis 10 h, vorzugsweise nach 3 s bis 1 h beendet.

Als Reaktionsgefäße eignen sich allgemein Glas- oder Stahlbehälter, welche
5 gegebenenfalls mit Keramik ausgekleidet werden.

Die Komponenten A und/oder B beziehungsweise Mischungen, die diese Komponenten enthalten, sind hochaktive Metathesekatalysatoren für lineare und cyclische Olefine.

10

Die Katalysatorsysteme können unter anderem eingesetzt werden für

- Selbstmetathese eines Olefins oder Kreuzmetathese zweier oder mehrerer Olefine
- ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von cyclischen Olefinen
- selektive Ringöffnung von cyclischen Olefinen mit acyclischen Olefinen
- 15 - Acyclische Dien-Metathesepolymerisation (ADMET)
- Ringschlußmetathese (RCM)
- und zahlreiche Metathesevarianten.

Im Gegensatz zu $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})\text{L}_2$ können bei Anwendungen dieser Katalysatorsysteme erstmals elektronenarme Olefine des Typs $\text{R}^a\text{R}^b\text{C}=\text{CR}^c\text{Z}$, wobei R^a , R^b , R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C_{1-12} -Alkyl- oder C_{6-12} -Arylrest und Z einen elektronenziehenden Rest wie CO_2R^d , CONH_2 , COX , CN mit X Halogen und R^d Wasserstoff, C_{1-12} -Alkylrest oder C_{6-12} -Arylrest darstellt, effizient und bereits bei milden Reaktionsbedingungen mit sehr hoher Aktivität umgesetzt werden. Als Beispiele hierfür
25 seien genannt Acrylsäure und Derivate, Fumar- und Maleinsäureester, Maleinsäureanhydrid, Vinylchlorid, Methylvinylketon und andere.

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

30

Beispiele**Beispiel 1: Herstellung von $\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2$:**

Eine braune Suspension von 300 mg (1.07 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]_n$ und 982 mg (3.50 mmol) Tricyclohexylphosphan in 15 ml 2-Butanol wird unter H_2 -Atmosphäre (1 bar) 2,5 h bei 110°C gerührt, wobei sich eine orangenrote Lösung bildet und ein orangeroter Feststoff ausfällt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, in der Kälte dreimal mit jeweils 5 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 559 mg (75%).

Beispiel 2: Herstellung von $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$:

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 102 mg (0.15 mmol) $\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2$ aus Beispiel 1 in CH_2Cl_2 wird unter Rühren für ca. 30 s Acetylen eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der braune Feststoff mit 5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 99 mg (94%).

Beispiel 3: Umsetzung von $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **Darstellung von $[\text{RuClH}(\equiv\text{CMe})(\text{NMe}_2\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 1**

72 mg (0,10 mmol) $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ aus Beispiel 2 werden als Feststoff mit 80 mg (0.10 mmol) $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vermischt und nach Abkühlen auf -80°C mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung spontan gelb. Der hierbei gebildete Komplex 1 wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert (Angaben in ppm). Laut NMR verläuft die Umsetzung quantitativ.

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): δ = 7.32-6.97 (m, 5H, Ph-H), 3.0 -1.2 (m, 75 H, PCy_3 - und Me-H), -6.33 (+, $^2J_{\text{PH}}$ = 14.5 Hz, 1H, RuH);

^{19}F -NMR (376.4 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C): δ = 133.3 (s), -162.5 (s), -166.4 (s);

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C): δ = 56.6 (s, PCy_3);

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 311.9$ (s breit, $\text{Ru}\equiv\text{C}-\text{Me}$), 148.6, 146.2, 138.9, 137.0, 134.5 und 129.1 (je s, Ph-C bzw. C_{ipso} von C_6F_5), 136.4 (t, C_{ipso} von C_6F_5 bzw. Ph-C), 123.2, 118.1 und 113.4 (je m, C_6F_5), 41.5 (s breit, NMe), 40.2 (s, $\text{Ru}\equiv\text{C}-\text{Me}$), 34.0 (vt, $N = 22.5$ Hz, C_α von PCy_3), 30.6, 28.9, 26.7, 26.4 und 25.3 (je s, PCy_3).

5

**Beispiel 4: Umsetzung von $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ mit HBF_4 in Et_2O
Darstellung von $[\text{RuClH}(\equiv\text{C}-\text{Me})(\text{OEt}_2)(\text{PCy}_3)_2][\text{BF}_4]$ 2**

102 mg (0.14 mmol) $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ aus Beispiel 2 werden in einem Gemisch
10 von 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Et_2O gelöst. Die rotbraune Lösung wird bei -80°C mit
einem Überschuß einer Lösung von HBF_4 in Et_2O versetzt (ca. 0.1 ml einer 1.6 M
Lösung von HBF_4 in Et_2O). Die braune Lösung wird auf ca. 0°C erwärmt und das
Solvens im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird mit 5 ml Et_2O versetzt und
einige Minuten gerührt, wobei sich ein gelber Feststoff bildet. Die überstehende braune
15 Lösung wird verworfen und der gelbe Feststoff 2 nochmals mit 5 ml Et_2O gewaschen.
Ausbeute: 90 mg (72%).

Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 20°C): $\Lambda = 47 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta = 4.77$ ($q, J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H, OCH_2CH_3), 2.52
- 1.30 (m, 75 H, CH_3 , PCy_3), -6.91 (t, $J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz, 1H, Ru-H);

20 ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta = -152.6$ (s);

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta = 55.5$ (s, PCy_3);

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta = 84.6$ (s, OCH_2CH_3), 41.4 (s, $\text{Ru}\equiv\text{C}-\text{Me}$),
35.7 (vt, $N = 22.1$ Hz, C_α von PCy_3), 31.2 und 30.4 (je s, PCy_3), 27.6 und 27.3 je vt, N
= 10.2 Hz, PCy_3), 26.2 (s, PCy_3), 12.7 (s, OCH_2CH_3); das Carbin-CAtom wurde nicht
25 detektiert.

Durch Umsetzung von 2 mit H_2O entsteht durch Ligandenaustausch $[\text{RuClH}(\equiv\text{C}-\text{Me})(\text{OH}_2)(\text{PCy}_3)_2][\text{BF}_4]$:

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 2.49\text{-}2.37$, 1.94-1.09 (je m, 71 H, CH_3 ,
30 H_2O , PCy_3) -6.48 (t breit, 1H, Ru-H);

^{19}F -NMR (376.4 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 151.4$ (s);

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 56.2$ (s, PCy_3);

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 313.9$ (m breit, $\text{Ru}\equiv\text{C}-\text{Me}$), 40.8 (s, $\text{Ru}=\text{C}-\text{Me}$), 34.1 (vt, $N = 22.0$ Hz, C_α von PCy_3), 30.6, 29.0, 26.8, 26.5 und 25.4 (je s, PCy_3).

Beispiel 5: Progressive Umsetzung von $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und HBF_4 .

10 Zu der braunen Lösung von 56 mg (0.08 mmol) $\text{RuHCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ aus Beispiel 2 in 2 ml THF werden bei -78°C 6.8 μl (0.08 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugetropft. Nach 10 min Rühren bei -78°C werden 2 ml einer 1.6 M etherischen HBF_4 -Lösung (3.20 mmol) zugegeben. Man erhält eine gelbbraune Lösung 3.

15 **Beispiel 6: Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Cycloocten mit Mischung 3.**

4 ml (30.7 mmol) Cycloocten werden bei Raumtemperatur mit einigen Tropfen der Mischung 3 versetzt. Nach 2 min ist die Lösung hochviskos. Nach geeigneter Auf-
20 arbeitung werden 3.5 g (99%) Polyoctenamer isoliert. Bei Einsatz der Katalysatoren 1 und 2 werden vergleichbare Resultate erhalten.

Beispiel 7: Selektive ringöffnende Metathese (ROM) von Cyclopenten mit Acrylsäuremethylester

25

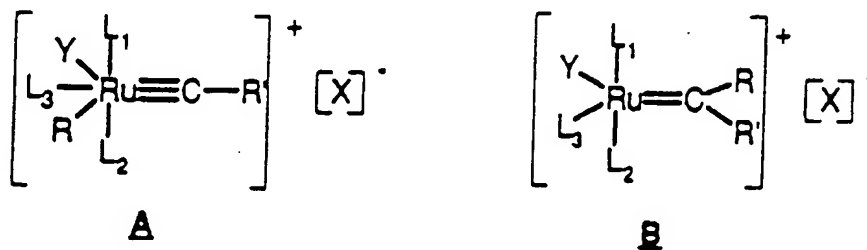
Eine Mischung aus 50 ml (0.56 mol) Acrylsäuremethylester und 4 ml (0.05 mmol) Cyclopenten wird bei Raumtemperatur mit einigen Tropfen der Mischung 3 versetzt und 2 h gerührt. Anschließend werden überschüssiges Substrat und Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert, der verbleibende Rückstand mit 10 ml Pentaan versetzt und
30 über Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe III, Füllhöhe 2 cm) unter Zugabe von 60 ml Et_2O als Lösungsmittel filtriert, um Metallreste zu entfernen. Nach Abdestillieren

des Lösungsmittels verbleiben 2.5 g einer farblosen Flüssigkeit. Diese enthält die ersten Glieder der homologen Reihe langkettiger und mehrfach ungesättigter Ester $C_7H_{11}CO_2Me$, $C_{12}H_{19}CO_2Me$ und $C_{17}H_{27}CO_2Me$ in Selektivitäten von 50, 40 und 10%. Beim Einsatz der Katalysatoren 1 und 2 werden vergleichbare Resultate erhalten.

Patentansprüche

1. Kationische Rutheniumkomplexe der allgemeinen Formeln A oder B oder diese enthaltende Gemische

5



10

wobei B durch einen weiteren Liganden L₄ stabilisiert sein kann und

X ein nicht- oder schwach an das Metallzentrum koordinierendes Anion,

15

Y einen ein- oder mehrzähligen anionischen Liganden,

R und R' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten, C₁₋₂₀-Alkyl-, C₆₋₂₀-Aryl- oder C₇₋₂₀-Alkylarylrest und

20

L₁, L₂, L₃ und L₄ unabhängig voneinander neutrale Elektronendonoren-Liganden bedeuten.

25

2. Rutheniumkomplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die neutralen Elektronendonoren-Liganden Phosphane, Arsane, Stibane mit mindestens zwei sterisch anspruchsvollen Resten, Amine, Pyridine, π -koordinierte Olefine oder Lösemittelmoleküle sind.

30

3. Verfahren zur Herstellung von kationischen Rutheniumkomplexen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch Umsetzung eines neutralen Vinylidenkomplexes der allgemeinen Formel $\text{RuY(R')}(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_1\text{L}_2$ mit R^+X^- , wobei X^- ein nicht- oder nur schwach an das Metallzentrum koordiniertes Anion oder Komplexanion und
5 R^+ H^+ , Alkyl $^+$, Aryl $^+$, Alkylaryl $^+$ oder ein Komplexkation des Typs LH^+ darstellen.
4. Verfahren zur Herstellung von kationischen Rutheniumkomplexen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch Umsetzung von neutralen Alkylidenkomplexen des Typs $\text{RuYY'}(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_1\text{L}_2$, wobei $\text{Y} = \text{Y'}$ sein kann mit R^+X^- , wobei X^- ein nicht- oder
10 schwach an das Metallzentrum koordinierendes Anion oder Komplexanion, R^+ H^+ , Alkyl $^+$, Aryl $^+$, Alkylaryl $^+$ oder ein komplexes Kation des Typs LH^+ bedeuten.
5. Verfahren zur Herstellung von kationischen Rutheniumkomplexen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch Umsetzung von Verbindungen des Typs $\text{RuYY'}(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_1\text{L}_2$ mit anionenabstrahierenden Metallsalzen M^+X^- oder Lewis-
15 säuren in Gegenwart eines Liganden L_3 , wobei X^- ein nicht- oder schwach koordinierendes Anion darstellt und die anionischen Liganden Y und Y' gleich oder voneinander verschieden sein können.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^+X^- eine saure Verbindung H^+X^- oder LH^+X^- darstellt, wobei X^- ein nicht- oder schwach koordinierendes Anion oder Komplexanion darstellt und L ein Zweielektronendonor-Ligand ist.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R^+X^- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$, HClO_4 , HBF_4 , HPF_6 , HSbF_6 oder $[\text{PhNMe}_2\text{H}] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bedeutet.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als anionen- abstrahierende Metallsalze M^+X^- solche Salze eingesetzt werden, bei denen M^+ mit den zu
30 abstrahierenden Anionen ein schwerlösliches neues Metallsalz bildet und X^- ein nicht- oder schwach koordinierendes Anion darstellt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als M^+X^- $AgBF_4$, $AgB(C_3F_5)_4$, $AgPF_6$ oder $AgSbF_6$ eingesetzt wird.
- 5 10. Verwendung von kationischen Rutheniumkomplexen gemäß Anspruch 1 oder 2 als Katalysatoren für Metathesereaktionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/02992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F15/00 C08F4/80 B01J31/00 C07C6/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F B01J C08F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	STUER, WOLFRAM ET AL: "Carbynehydridoruthenium complexes as catalysts for the selective, ring-opening metathesis of cyclopentene with methyl acrylate" ANGEW. CHEM., INT. ED. (1999), VOLUME DATE 1998, 37(24), 3421-3423, 1999, XP002108794 the whole document ---	1-10
A	WO 97 06185 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 20 February 1997 (1997-02-20) cited in the application the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 1999

Date of mailing of the international search report

29/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/02992

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9706185 A	20-02-1997	US 5831108 A	03-11-1998
		AU 6688396 A	05-03-1997
		CN 1198752 A	11-11-1998
		EP 0842200 A	20-05-1998
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07F15/00 C08F4/80 B01J31/00 C07C6/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07F B01J C08F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	STUER, WOLFRAM ET AL: "Carbynehydridoruthenium complexes as catalysts for the selective, ring-opening metathesis of cyclopentene with methyl acrylate" ANGEW. CHEM., INT. ED. (1999), VOLUME DATE 1998, 37(24), 3421-3423, 1999, XP002108794 das ganze Dokument	1-10
A	WO 97 06185 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 20. Februar 1997 (1997-02-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen ..
PCT/EP 99/02992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9706185 A	20-02-1997	US 5831108 A	03-11-1998
		AU 6688396 A	05-03-1997
		CN 1198752 A	11-11-1998
		EP 0842200 A	20-05-1998
